



MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
D.G.P.I - UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

N. 01245551

Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:

num. domanda	anno	U.P.I.C.A.	data pres. domanda	classifica
000369	91	TORINO	17/05/1991	C-08C

TITOLARE FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.P.A.
LOC. CASTEL ROMANO ROMA

RAPPR. TE PLEBANI RINALDO

INDIRIZZO STUDIO TORTA SOCIETA' SEMPLICE
VIA VIOTTI 9
10100 TORINO

TITOLO PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA
ZOLFO DI UN ELASTOMERO E MESCOLE
AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI
EPOSSIDATI.

INVENTORE CATALDO FRANCO
PALMA CARLO

Roma, 29. SETTEMBRE 1994

IL DIRIGENTE
(GIOVANNA MORELLI)

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A. SA
Residenza Castel Romano (Roma) codice 00886721000
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome PLEBANI Rinaldo e altri cod. fiscale 1
denominazione studio di appartenenza STUDIO TORTA Società Semplice
via Viotti n. 0009 città TORINO cap 10121 (prov) TO

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA ZOLFO DI UN ELASTOMERO E
MESCOLE AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI EPOSSIDATI.

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome
1) CATALDO Franco 3) _____
2) PALMA Carlo 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>
2) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

Procura Generale depositata il 22 Gennaio 1988, protocollo numero
67.039-A/88.

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.
Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 21 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatori 2 esemplari)
Doc. 2) ☐ PROV n. tav. 1 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 2 esemplari)
Doc. 3) ☒ RIS ~~lettera di deposito~~ affidamento procura generale
Doc. 4) ☒ RIS designazione inventore
Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ RIS nominativo completo del richiedente
8) attestati di versamento, totale lire Trecentosettantacinquemila== obbligatorio
9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire Diecimila== obbligatorio
COMPILATO IL 17/05/1991 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I) PLEBANI Rinaldo
CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI TORINO codice 01

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA TO91A000369 Reg. A
L'anno millenovecento novantuno il giorno diciassette del mese di Maggio

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato e me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopreriportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE
Roberto FACILONGO



L'UFFICIALE ROGANTE
Giovanna Pire

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA 1091A000364 REG. A

DATA DI DEPOSITO 17/05/1991

DATA DI RILASCIO 11/11/1991

D. TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA ZOLFO DI UN ELASTOMERO E
MESCOLE AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI EPOSSIDATI.

L. RIASSUNTO

Procedimento per effettuare la vulcanizzazione senza zolfo di elastomeri consistente nell' epossidare ad un grado prefissato un elastomero, per esempio gomma naturale (NR), nel preparare una miscela includente l' elastomero epossidato, eventuali altri elastomeri e una quantità prefissata di almeno un composto di formula

R1 - R - R2

dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R1 e R2 sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico, e nel trattare successivamente a caldo e sotto pressione la miscela così preparata.

M. DISEGNO



DESCRIZIONE

di brevetto per Invenzione Industriale,
di FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.,
di nazionalità Italiana

a 00129 CASTEL ROMANO (ROMA) - via del Fosso del
Salceto 13/15

Inventori: Franco CATALDO, Carlo PALMA

1091A000300

*** **

La presente invenzione è relativa ad un procedimento per effettuare la vulcanizzazione di un elastomero senza uso di zolfo o di composti contenenti zolfo. L' invenzione è pure relativa a mescole autovulcanizzanti contenenti almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato.

E' noto che le mescole a base di gomme e di elastomeri in genere, per poter dare origine a prodotti utilizzabili, devono subire un processo di vulcanizzazione, detto anche di "reticolazione", durante il quale si creano dei legami trasversali tra le diverse catene polimeriche degli elastomeri; normalmente, tali legami trasversali sono costituiti da ponti di zolfo (S), che si creano per addizione dello S in posizione allilica ai doppi legami delle catene polimeriche, addizione che viene favorita e catalizzata da opportune sostanze dette acceleranti, tra le quali TMTM (tetrametilthiourame monosolfuro) e TMDT (tetrametilthiourame disolfuro). L' uso di alcune di tali sostanze può comportar però la formazione di prodotti potenzialmente nocivi per la salute.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

Una alternativa nota alla vulcanizzazione con zolfo è la vulcanizzazione basata sull' uso di perossidi; tale processo, però, presenta costo elevato, ed è di complessa attuazione per la difficoltà di utilizzazione connessa all' uso dei perossidi.

Scopo del trovato è quello di realizzare un procedimento di vulcanizzazione che sia privo degli inconvenienti dei procedimenti noti, in particolare che risulti di costo contenuto, che non comporti rischi per gli operatori e che minimizzi i problemi connessi con il controllo della temperatura di vulcanizzazione. Il procedimento potrà essere applicato per ottenere parti di pneumatici ed altri articoli di gomma. E' anche uno scopo dell' invenzione quello di ottenere mescole autovulcanizzanti contenenti almeno un elastomero epossidato, la maggior parte delle quali siano utilizzabili per realizzare prodotti sicuri e non tossici per applicazioni in cui il prodotto, per esempio una tettarella per un poppatolo, può venire a contatto con cibi e/o con la pelle o con le mucose di un essere vivente.

PIRELLA GOMMA
(iscrizione A/50 nr. 358)

I suddetti scopi sono raggiunti dal trovato, in base al quale viene realizzato un procedimento per effettuare la vulcanizzazione senza zolfo di elastomeri, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- preparare una mescola includente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato ed una quantità prefissata di almeno un composto di formula

dove R è arilene, alchillene, alchenillene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R1 e R2 sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico; e

- trattare successivamente a caldo e sotto pressione la miscela così preparata.

Il trovato essendo inoltre relativo ad una miscela autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una percentuale prefissata di uno o più agenti vulcanizzanti di formula



dove R è arilene, alchillene, alchenillene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R1 e R2 sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico.

Rientra anche negli scopi del trovato una miscela autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una quantità prefissata di un secondo elastomero in cui le unità ripetitive della catena polimerica presentano almeno un gruppo carbossilico.

Secondo la preferita forma di attuazione dell' invenzione si parte da una gomma naturale già epossidata (ENR) ad un prefissato grado di epossidazione, compreso per esempio tra il 25 ed il 50 % molar , che è ripribile sotto il nome di EPOXIPRENE (Marchio

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 3587)

registrato) presso la MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association) e ad essa viene addizionato in quantità controllate, per esempio comprese tra 5 e 25-30 phr (parti in peso per ogni 100 parti in peso di gomma) un agente vulcanizzante costituito da un acido organico bicarbossilico o policarbossilico o da una miscela di acidi bi- e/o poli-carbossilici. Per applicazioni speciali l'aggiunta di acido bi- o poli-carbossilico può essere anche superiore. Possono essere utilizzati uno o più dei seguenti acidi, da soli o, ove possibile o opportuno, miscelati tra loro: ossalico, malonico, succinico, glutarico, adipico, sebacico, maleico, fumarico, ftalico, isoftalico, tereftalico, citrico. In particolare è risultato opportuno utilizzare in combinazione con l'acido bicarbossilico più adatto all'applicazione specifica un altro acido bicarbossilico avente un pK_a elevato, nella fattispecie compreso tra 0,5 e 5,5, per esempio acido fumarico, che funge da accelerante.

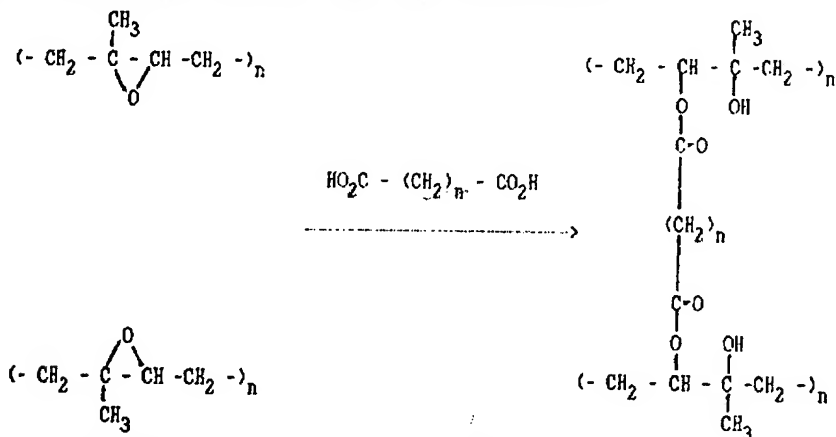
Secondo l'invenzione, oltre agli acidi bi- o poli-carbossilici, possono essere utilizzati come agenti vulcanizzanti in combinazione con un elastomero a prefissato grado di epossidazione anche diammine, per esempio esametilendiammina, o composti aventi molecola presentante almeno due gruppi solfonici o clorosolfonici, oppure ancora composti aventi molecola comprendente in combinazione almeno un gruppo carbossilico con un gruppo amminico e/o solfonico o clorosolfonico o ancora almeno un gruppo amminico e un gruppo solfonico o clorosolfonico. Tutti questi gruppi, infatti, presentano la capacità di aprire l'anello epossidico consentendo l'

PUCANI Rinaldo
(iscrittione A. n. 358)

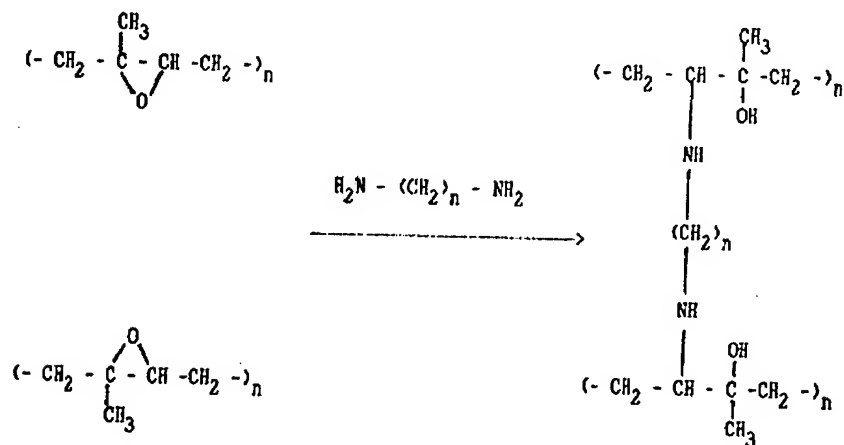


addizione trasversale dell' agente vulcanizzante su due catene polimeriche di elastomero adiacenti, secondo i seguenti schemi:

(A) - Addizione mediante gruppi carbossilici

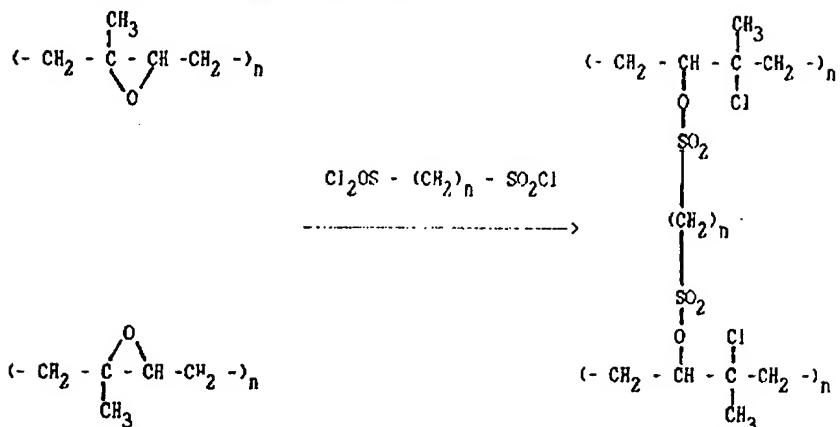


(B) - Addizione mediante gruppi amminici



PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

(C) - Addizione mediante gruppi solfonici



Il procedimento di vulcanizzazione secondo l' invenzione risulta pertanto caratterizzato dal fatto che viene preparata una miscela a base di elastomeri epossidati e nella quale vengono usati come agenti vulcanizzanti uno o più composti (separatamente o mescolati tra loro) rispondenti alla formula generale



dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ possono essere identici o differenti e sono, indifferentemente, un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico.

Successivamente, tale miscela, di solito previa formatura o con eventuale accoppiamento ad elementi ausiliari quali tele e simili, viene sottoposta, una volta ottenuto con essa il prodotto finale, all' azione del calore e della pressione secondo le tecniche di vulcanizzazione ben note e normalmente utilizzate nella vulcanizzazione con zolfo, fino ad ottenere la completa reazione dei gruppi funzionali R₁ - R₂ dell' ag nt vulcanizzante sugli anelli

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

epossidici dell' elastomero. Per esempio, tale fase di vulcanizzazione consiste nel mantenimento della miscela sotto pressione ad una temperatura compresa tra 130 e 180 °C per 20-60 minuti.

Secondo una delle principali caratteristiche dell' invenzione, grazie al fatto che, scegliendo opportunamente l' agente/gli agenti vulcanizzanti, la lunghezza del gruppo -R- può essere stabilita a piacere, si ottengono elastomeri vulcanizzati presentanti caratteristiche di rigidezza e di flessibilità prefissabili a priori; infatti, utilizzando composti vulcanizzanti secondo l' invenzione in cui la lunghezza del gruppo -R- sia ridotta, per esempio acido succinico o glutarico, o tetrametilendiammina, si otterrà un prodotto vulcanizzato in cui le catene polimeriche di elastomero sono collegate da elementi trasversali di lunghezza ridotta e, conseguentemente, l' elastomero vulcanizzato presenterà una certa rigidezza. Viceversa, utilizzando composti vulcanizzanti secondo l' invenzione in cui la lunghezza del gruppo -R- sia più elevata, per esempio acido sebacico, si otterrà un prodotto vulcanizzato in cui le catene polimeriche di elastomero sono collegate da elementi trasversali di lunghezza elevata, che lasciano le catene polimeriche tra loro collegate relativamente libere di muoversi una rispetto all' altra, fornendo un prodotto elastomerico vulcanizzato che presenta una elevata flessibilità.

Secondo l' invenzione è inoltre possibile influire sulle caratteristiche visco-elastiche del prodotto vulcanizzato non solo mediante la opportuna scelta della natura chimica (s R è arilone l'

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

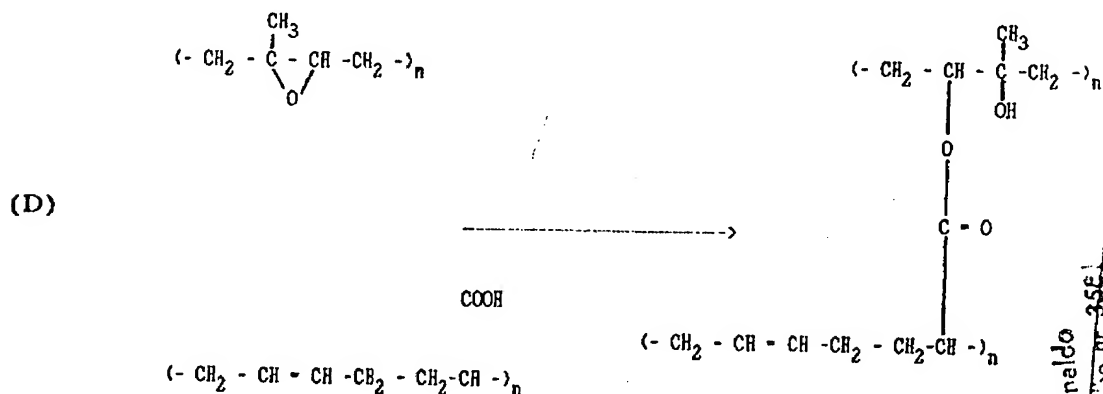
ingombro sterico delle catene trasversali sarà ben diverso da quello ottenibile ove R sia, viceversa, alchilene, con le ovvie conseguenze sulle caratteristiche visco-elastiche del prodotto finale vulcanizzato) e della lunghezza del gruppo -R-, ma anche mediante la scelta del grado di epossidazione dell' elastomero epossidato facente parte della mescola di partenza, mediante un opportuno dosaggio stechiometrico dell' agente o degli agenti vulcanizzanti e, infine, mediante l' uso in combinazione di agenti vulcanizzanti aventi gruppi -R- diversi e, eventualmente, anche gruppi funzionali R1, R2 differenti. Si ottiene perciò una elevatissima flessibilità operativa, che permette di adeguare facilmente in fase di produzione le caratteristiche del prodotto vulcanizzato alle richieste.

Nel caso in cui sia R1 che R2 siano carbossilici si otterranno dei legami trasversali tra le catene elastomeriche di tipo esclusivamente poliestere, secondo lo schema (A). Secondo una ulteriore caratteristica dell' invenzione, agli stessi risultati si giunge anche mediante una mescola in cui l' agente vulcanizzante sia uno degli elastomeri della mescola medesima, opportunamente funzionalizzato mediante gruppi carbossilici laterali. Si parte anche in questo caso da un elastomero epossidato ad un grado prefissato, per esempio ENR 25 o 50, e con questo si prepara una mescola miscelandolo con eventuali cariche, per esempio nerofumo, e con un altro elastomero, nel quale le unità ripetitive della catena polimerica presentano almeno un gruppo carbossilico, per esempio definito

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



un copolimero butadiene-acido acrilico quale il prodotto che va sotto il nome di KRYNAC (Marchio Registrato) e che è distribuito dalla POLYSAR del gruppo BAYER, che è appunto un copolimero butadiene-acido acrilico al 30% molare di acido acrilico. Durante la successiva fase di vulcanizzazione, che si svolge con le medesime modalità prima descritte, si ottiene allora un collegamento laterale tra le catene di ENR e di KRYNAC con formazione di ponti esterici, secondo lo schema seguente:



PIRANI Rinaldo
(iscrizione Anno n. 356)

Il prodotto vulcanizzato risultante, perciò, pur non avendo la caratteristica di poter presentare una flessibilità controllabile in base ad una opportuna scelta della lunghezza delle catene laterali (queste, infatti, secondo lo schema di reazione (D) sono tutte di uguale lunghezza), presenta però la caratteristica di non essere tossico, come i prodotti ottenibili dalle mescole ENR-acidi bi- o poli-carbossilici.

In base a quanto descritto, sia tali ultime mescole, sia quelle in cui al posto degli acidi organici si utilizzano diammine o molecole bi-solfonat, sia quelle a base di ENR-KRYNAC, possono pertanto

essere definite mescole "autovulcanizzanti", ovvero "autoreticolanti", in quanto, portate nelle condizioni di vulcanizzazione, danno luogo alla formazione di legami trasversali tra le catene di elastomero senza che sia necessaria la presenza di zolfo e dei tradizionali acceleranti a base solforica, o di perossidi. Tale definizione risulta particolarmente indicata per le mescole a base di elastomeri epossidati ed elastomeri provvisti di gruppi carbossilici nelle unità ripetitive: mentre infatti, a stretto rigore, nel caso di mescole elastomero epossidato-composti di formula (1), questi ultimi possono essere visti come nuovi agenti vulcanizzanti specifici alternativi sia allo zolfo, sia ai perossidi, nel caso in cui la reazione di addizione sull' anello epossidico con formazione di esteri avviene direttamente tra gli elastomeri, ancorché tra loro differnti, la miscela di partenza risulta contenere, a parte le eventuali cariche, solamente elastomeri, ed è quindi propriamente autovulcanizzante.

L' invenzione sarà ora descritta con riferimento ad alcuni esempi specifici di attuazione.

ESEMPIO 1 - formulazione a elevata durezza

Operando con mescolatore aperto 14x16 pollici-due rulli, per 6 minuti viene preparata una miscela avente la seguente composizione:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25 TM)	100 phr
nerofumo (N326)	80 phr
acido citrico	20 phr

PIERANTO Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

acido tereftalico 5 phr

Il polimero epossidato al 25% molare (ENR-25) è fornito dalla MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association). La miscela vien poi posta sotto pressa a 160°C per 20 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto alle prove meccaniche (rottura a trazione, resilienza, durezza) e reometriche tradizionali, operando secondo le norme ASTM D2240, D2632, D2048, D412. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Prove meccaniche:

Modulo al 10% allungamento 2,22 MPa

" " al 25% " " 5,22 "

" " al 50% " " 12,50 "

Allungamento a rottura 52,9 %

Carico a rottura 13,50 MPa

Durezza (Shore-A) 95

Durezza (Shore-D) 50

- Resilienza (Reometro Monsanto MDR 2000E) a 160°C:

ML (Modulo minimo) 7,82 dN.m

MH (Modulo massimo) 56,87 "

T10 (tempo al 10% coppia) 0,23 minuti

T50 (" al 50% ") 1,09 minuti

T90 (" al 90% ") 4,19 minuti

- TAN delta (smorzamento) 0,017

ESEMPIO 2 - formulazione a media durezza

~~Operando come nell'esempio 1 vien preparata una miscela avente~~

PLEGANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

la seguente composizione:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25 TM)	90 phr
Gomma butile clorurata	10 phr
nerofumo (N660)	80 phr
acido citrico	2,5 phr
acido sebacico	5,0 phr
zinco ossido	0,6 phr

La miscela viene poi posta sotto pressa a 170°C per 60 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto a prove secondo ASTM D2240, D2632, D2048, D412. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Prove meccaniche:

Modulo al 10% allungamento	0,64 MPa
" " al 25% " "	1,57 "
" " al 50% " "	3,52 "
Allungamento a rottura	89,4 %
Carico a rottura	7,83 MPa
Durezza (Shore-A)	78

- Flessometro FIRESTONE (generazione di calore):

Temperatura finale	84°C
Deflessione prima del test	7,1 mm
Deflessione dopo il test	10,3 mm

- TAN delta (smorzamento)	0,663 (a -20°C)
	0,705 (a 0°C)
	0,690 (a +60°C)

PLESANI Rinaldo
(Viale Jona Albo nr. 358)



ESEMPIO 3 - formulazione a bassa durezza

Operando come nell' esempio 1 viene preparata una miscela avente la seguente composizione:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25TM) 100 phr
nerofumo (N660) 50 phr
acido maleico 1,5 phr
acido citrico 1,5 phr

La miscela viene poi posta sotto pressa a 170°C per 60 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto a prove secondo ASTM D2240, D2632, D2048, D412. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Reometro Monsanto MDR2000E (eseguito a 193°C):

ML 1,19
MH 12,02
T10 0,50
T50 6,22
T90 34,50

- Prove meccaniche:

Modulo al 10% allungamento 0,32 MPa
" " al 25% " " 0,73 "
" " al 50% " " 1,31 "
Modulo al 100% allungamento 2,92 MPa
" " al 150% " " 5,25 "
" " al 200% " " 8,01 "
Allungamento a rottura 200 %

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

Carico a rottura 8,01 MPa
 Durezza (Shore-A) 63
 - Flessometro FIRESTONE (generazione di calore):
 Temperatura finale 98°C
 Deflessione prima del test 13,7 mm
 Deflessione dopo il test 16,1 mm
 - TAN delta (smorzamento) 0,231 (a +30°C)

ESEMPIO 4

Operando come nell' esempio 1 sono state preparate delle mescole contrassegnate da A a D, aventi la composizione riportata in Tabella 1. Successivamente le mescole sono state poste sotto pressa operando a 160°C per 45 minuti. Infine, il prodotto vulcanizzato così ottenuto è stato sottoposto a test secondo ASTM D2240, D2048, D2632, D412, ripetendo il test di allungamento meccanico su provini solo vulcanizzati e su provini vulcanizzati ed invecchiati mediante permanenza in aria per tre giorni a 70°C. I risultati sono riportati in Tabella 1.

PLEBANI Rinaldo
 (iscrizione Albo nr. 358)

TABELLA 1

Composizione		A	B
(phr)			
ENR-25		100,0	100,0
nerofumo N339		50,0	40,0
a.tereftalico		10,0	
a.adipico			1,7
a.fumarico		5,0	
a.sebacico			6,6
ML		1,9	1,0
Reometro	MH	63,0	43,1
a 193°C	T10	0,53	1,01
Monsanto	T50	3,44	5,16
MDR2000E	T90	18,03	28,55
CR		11,10	13,60
Prova	25%	3,48	2,76
traz.	50%	6,40	5,07
(non	100%		12,1
inv.)	AR	81	110
CR			12,00
Prova	25%		2,48
traz.	50%		4,87
(inv.)	100%		12,00
	AR		101
Shore A		86	80

CR=carico di rottura; AR=allungamento a rottura.

ESEMPIO 5

Operando come nell' esempio 1 viene preparata una mescola avente la seguente composizione:

KRYNAC 221 (TM) 100 phr
 ENR-50 (EPOXIPRENE 50TM) 50 phr
 nerofumo (N220) 45 phr

Il KRYNAC (elastomero funzionalizzato con gruppi carbossilici consistente in un copolimero butadiene-acido acrilico al 30% molare di acido-acrilico)-è-distribuito-dalla-POLYSAR (BAYER). La mescola

PLEBANI Rinaldo
 (iscrizione Albo nr. 358)

viene poi posta sotto pressa a 150°C per 45 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto a prove secondo ASTM D2240, D2632, D2048, D412 confrontando, limitatamente alle sole prove meccaniche di allungamento a rottura, provini solo vulcanizzati (ovvero trattati a caldo sotto pressione) e provini vulcanizzati e invecchiati mediante permanenza all' aria per tre giorni a 70°C. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Reometro Monsanto MDR2000E a 193°C:

ML	1,15
MH	16,50
T10	0,51
T50	4,47
T90	19,57

- Prove di trazione (comparative su vulcanizzato):

	Normale	Invecchiato
Modulo al 10%	0,51 MPa	0,59 MPa
" " al 25%	0,86 "	0,98 "
" " al 50%	1,61 "	2,01 "
" " al 100%	2,88 "	4,23 "
" " al 200%	7,83 "	-
Allungamento a rottura	227 %	177%
Carico a rottura	9,56 MPa	10,2 MPa
Durezza (Shore-A)	72	-
Resilienza di rimbalzo	15%	-

- Flessometro FIRESTONE (su vulcanizzato):

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



ESEMPIO 6

KRYNAC 221 (TM)	50	phr
ENR-50 (EPOXIPRENE 50TM)	50	phr
NEOPRENE (polichloroprene)	50	phr

- Reometro Monsanto MDR2000E a 193°C:

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

RIVENDICAZIONI

- 18 -

elastomeri, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- preparare una miscela includente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato ed una quantità prefissata di almeno un composto di formula



dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico; e

- trattare successivamente a caldo e sotto pressione la miscela così preparata.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta miscela viene trattata sotto pressa ad una temperatura compresa tra 130 e 180 °C per un tempo compreso tra 20 e 60 minuti, in modo da ottenere la completa reazione chimica di addizione di detti gruppi R₁ ed R₂ sugli anelli epossidici dell'elastomero epossidato.

3. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta miscela contiene una pluralità di composti chimici diversi miscelati tra loro e tutti rispondenti alla formula generale R₁-R-R₂ dove R, R₁ e R₂ sono come definiti nella rivendicazione 1; la quantità totale in peso, riferita al peso totale di elastomero epossidato, di detti composti chimici essendo compresa tra 0,1 e 30 parti in peso per ogni 100 parti in peso di elastomero epossidato.

PLEBANI Rinaldo
(inventore) Atto nr. 358

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta miscela viene preparata miscelando un elastomero epossidato ad un grado compreso tra il 20 ed il 50 % molare con un acido bi- o policarbossilico scelto nel gruppo consistente in acido ossalico, malonico, succinico, glutarico, adipico, sebacico, maleico, fumarico, ftalico, isoftalico, tereftalico, citrico, o con una miscela di due o più dei medesimi.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che per la preparazione di detta miscela viene utilizzato almeno un acido bi- o policarbossilico avente pK_a compreso tra 0,5 e 5,5, in funzione di accelerante.

6. Miscela autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una percentuale prefissata di uno o più agenti vulcanizzanti di formula



dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R1 e R2 sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico.

7. Miscela secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto di contenere da 0,1 a 30 parti in peso, per ogni 100 parti di elastomero epossidato, di un acido bi- o policarbossilico scelto nel gruppo consistente in: acido ossalico, malonico, succinico,

PLASTON 91-ALDO
(iscrizione: Albo nr. 358)

glutarico, adipico, sebacico, maleico, fumarico, ftalico, isoftalico, tereftalico, citrico; o di una miscela degli stessi.

8. Mescola secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto di comprendere una miscela di almeno due detti acidi bi- o policarbossilici, in cui uno di detti acidi presenta un pK elevato.

9. Mescola secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto di comprendere una percentuale prefissata di una di-ammina.

10. Mescola autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una quantità prefissata di un secondo elastomero in cui le unità ripetitive della catena polimerica presentano almeno un gruppo carbossilico.

11. Mescola secondo la rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un elastomero epossidato ed almeno un copolimero butadiene-acido acrilico.

12. Mescola secondo la rivendicazione 11, caratterizzata dal fatto che detto copolimero butadiene-acido acrilico è al 30% molare di acido acrilico e dal fatto che detto elastomero epossidato è ENR al 25 o al 50% molare di epossidazione.

13. Mescola secondo una delle rivendicazioni da 10 a 12, caratterizzata dal fatto di comprendere inoltre del pollicloroprene.

p.i.: FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione al bo. nr. 358)

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione al bo. nr. 358)

